

PUB-NO: DE003728372A1

DOCUMENT- DE 3728372 A1
IDENTIFIER:

TITLE: Process for the selective removal or reduction of
nitrate ions from **vegetable** homogenates

PUBN-DATE: March 9, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**

HITZE, WINFRIED PROF DR ING DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**

BIOTTA AG CH

APPL-NO: DE03728372

APPL-DATE: August 26, 1987

PRIORITY-DATA: DE03728372A (August 26, 1987)

INT-CL (IPC): A23 L 001/015 , A23 L 001/212 , A23 L 002/02

EUR-CL (EPC): A23L001/015 , A23L002/78

US-CL-CURRENT: 426/271

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> The invention relates to a process for the selective removal or reduction of nitrate ions from **vegetable** homogenates, in particular **vegetable** juices and **vegetable** pulps, **vegetable** homogenates being contacted with those ion exchanger resins, known per se, highly selective and/or selective for nitrate anions, which, with respect to the **vegetable** homogenate, retain or improve the sensory quality, whereupon **vegetable** homogenate and resin are then separated. A preferred embodiment is characterised in that a highly nitrate-selective anion exchanger resin is used such that the

⑱ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

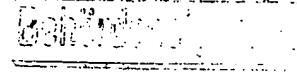


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3728372 A1**

⑥ Int. Cl. 4:
A23L 1/015
A 23 L 1/212
A 23 L 2/02

⑳ Aktenzeichen: P 37 28 372.3
㉑ Anmeldetag: 26. 8. 87
㉒ Offenlegungstag: 9. 3. 89



DE 3728372 A1

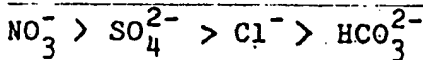
⑦① Anmelder:
Biotta AG, Tägerwilen, CH

⑦④ Vertreter:
Ratzel, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6800
Mannheim

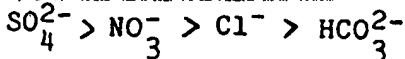
⑦② Erfinder:
Hitze, Winfried, Prof. Dr.-Ing., 4400 Münster, DE

⑤④ Verfahren zur selektiven Entfernung bzw. Reduzierung von Nitrat-Ionen aus Gemüsehomonaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Entfernung bzw. Reduzierung von Nitrat-Ionen aus Gemüsehomonaten, insbesondere Gemüsesäften und Gemüsebreis, wobei man Gemüsehomonate mit solchen an sich bekannten für Nitrationen hochselektiven und/oder selektiven Anionenaustauscherharzen kontaktiert, die bezüglich des Gemüsehomonats eine Erhaltung oder Verbesserung der sensorischen Qualität bewirken, worauf anschließend eine Trennung von Gemüsehomonat und Harz durchgeführt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein solches nitrat-hoch-selektives Anionenaustauscherharz einsetzt, das die Anforderungen der Anionen-Selektivitätsreihe



erfüllt. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein solches nitratselektives Anionenaustauscherharz einsetzt, das den Anforderungen der Anionen-Selektivitätsreihe



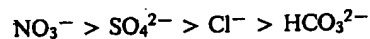
genügt.

DE 3728372 A1

Patentansprüche

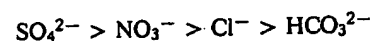
1. Verfahren zur selektiven Entfernung bzw. Reduzierung von Nitrat-Ionen aus Gemüsehomonaten, insbesondere Gemüsesäften und Gemüsebreis, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Gemüsehomonate mit solchen an sich bekannten für Nitrationen hochselektiven und/oder selektiven Anionenaustauscherharzen kontaktiert, die bezüglich des Gemüsehomonats eine Erhaltung oder Verbesserung der sensorischen Qualität bewirken, worauf anschließend eine Trennung von Gemüsehomonat und Harz durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein solches nitrat-hochselektives Anionenaustauscherharz einsetzt, das die Anforderungen der Anionen-Selektivitätsreihe



erfüllt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein solches nitrat-selektives Anionenaustauscherharz einsetzt, das den Anforderungen der Anionen-Selektivitätsreihe



genügt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Entfernung bzw. Reduzierung von Nitrat-Ionen aus Gemüsehomonaten, insbesondere aus Gemüsesäften und Gemüsebreis.

Es ist bekannt, daß vor allem die Wurzelgemüse, z. B. Rettiche, Radieschen, Rote Bete, aber auch Blattgemüse, so z. B. Spinat, Mangold, Kopfsalat und zum Teil auch Sproßgemüse, beispielsweise Stielmus, häufig eine relativ hohe oder sogar sehr hohe Nitratmenge enthalten.

So wurde beispielsweise im Sommerspinat 1986 bis zu 5 g Nitrat pro kg Rohware bestimmt. Nitratgehalte von über 1 g sind im genannten Gemüse aus konventionellem Anbau die Regel.

Bekanntlich ist das Nitrat bzw. sind die Nitrat-Ionen in den letzten Jahren zunehmend in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses gerückt, da Nitrat nicht isoliert, sondern im Zusammenhang mit dem bakteriellen Reduktionsprodukt Nitrit und den Nitrosaminen als toxische Inhaltsstoffe von Lebensmitteln betrachtet werden muß, deren Gefährlichkeit allgemein bekannt ist.

Man hat daher schon seit längerer Zeit nitratsenkende Maßnahmen eingeführt.

Die von der Landwirtschaft angewandten nitratsenkenden Maßnahmen bestehen in einer entsprechenden Sortenauswahl und vor allem in der richtigen Standortwahl und Düngung sowie der Wahl des optimalen Erntezeitpunkts. So sucht man Standorte aus, die selbst einen möglichst geringen Nitratgehalt aufweisen und die möglichst viel Sonne erhalten, um auf diese Weise den Nitratumsatz in der Pflanze zu steigern, wodurch der Nitratvorrat in der Pflanze abgebaut wird.

Das Marktangebot des auf diese Weise im Nitratgehalt abgesenkten Gemüses reicht jedoch bei weitem nicht aus, um den Bedarf, insbesondere den Industriebedarf zu decken.

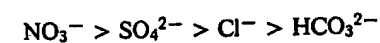
Man hat daher insbesondere im industriellen Maßstab nitrathaltige Gemüse zum Zwecke der Absenkung des Nitratgehaltes einem verlängertem Heißwasser-Blanchierprozeß unterworfen.

Hierdurch erreicht man durch Auslaugung eine Abführung von etwa 50% des ursprünglichen Nitratgehaltes. Dabei liegen aber nachteiligerweise die Inaktivierungs- und Auslaugungsraten für essentielle Gemüseeinhaltsstoffe, so beispielsweise für Vitamin C und für Folsäure mit 80% und mehr, wesentlich höher, wodurch also bei diesem bekannten Blanchierprozeß wertvolle Gemüseeinhaltsstoffe in hohem Maße verloren gehen, z. B. beträgt der Verlust bis zu einem Drittel der Trockensubstanz.

Demgegenüber liegt vorliegender Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Gattung zu schaffen, bei dem einerseits eine optimale Nitrat-Ionen-Entfernung bzw. Nitrat-Ionen-Reduzierung der Gemüse stattfindet, andererseits die wertgebenden Gemüseeinhaltsstoffe im Gemüse verbleiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das hier nur kurz vorblanchierte Gemüse als Gemüsehomonat mit solchen an sich bekannten für Nitrationen hochselektiven und/oder selektiven Anionenaustauscherharzen kontaktiert, die bezüglich des Gemüsehomonates eine Erhaltung oder Verbesserung der sensorischen Qualität bewirken, worauf anschließend eine Trennung von Gemüsehomonat und Harz durchgeführt wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist dieses Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein solches nitrat-hochselektives Anionenaustauscherharz einsetzt, das die Anforderungen der Anionen-Selektivitätsreihe



erfüllt.

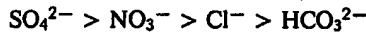
Diese nitrathochselektiven Anionenaustauscherharze (z. B. Amberlite IRA 904 und Amberlite IRA 996) sind in ihrer Struktur sogenannte makroporöse Harze, d. h. sie besitzen eine makroporöse Matrix.

Type Amberlite IRA 904 ist höher vernetzt als Type Amberlite IRA 996 und hat hierdurch ein kleineres Porenvolumen (= feinporiger) als Type Amberlite IRA 996. Das kleinere Porenvolumen der Type IRA 904 führt zu nur geringer Substanzadsorption, wobei hier die adsorbierte Substanz mehr niedermolekular ist.



Umgekehrt führt Type Amberlite IRA 996 zu etwas stärkerer Adsorption von Substanz und diese Substanz ist mehr höhermolekular (z. B. Gerbstoffe). Der chemische Grundaufbau beider nitrathochselektiven Anionenaustauscherharze ist Polystyroidivinylbenzol, dieses basetzt mit entsprechenden Austauschergroupsgruppen auf der Basis quaternärer Ammoniumwirkgruppen. Es sind also Harze auf Polystyrolbasis.

Nach einer weiteren Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man ein solches nitrat-selektives Anionenaustauscherharz einsetzt, das den Anforderungen der Anionen-Selektivitätsreihe



genügt.

Diese nitratselektiven Harze, deren Einsatz beispielsweise in sulfatfreien oder sulfatarmen Medien erfolgt und die der Typenreihe Amberlite 400 angehören, bevorzugtermaßen das Amberlite IRA 410, sind ebenso Harze auf Polystyrolbasis.

In ihrer Struktur sind diese Harze aber sogenannte Gelharze/Gelaustauscherharze, d. h. sie haben eine gelförmige Matrix. Auch diese Matrix wirkt etwas adsorptiv. Diese Gruppe von nitratselektiven Anionenaustauscherharzen verschiebt, wie überraschenderweise gefunden wurde, das natürliche Anionengefüge eines Lebensmittels unter Umständen sogar sehr stark, was zu erheblichen Geschmacksverbesserungen führen kann.

Die Auswahl der an sich bekannten Anionenaustauscherharze, die eine Erhaltung oder Verbesserung der sensorischen Qualität der Gemüsehomonate bewirken, steht dem Fachmann aufgrund seines Fachwissens ohne erfinderische Tätigkeit zur Verfügung.

Als Beispiele für Anionenaustauscherharze gemäß Anspruch 2 sind zu nennen: Amberlite IRA 901; Amberlite IRA 904; Amberlite IRA 996.

Als Beispiele für Anionenaustauscherharze gemäß Anspruch 3 sind zu nennen: Amberlite-Harze der Typenreihe IRA 400, so Amberlite IRA 410.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden also die Nitrat-Ionen mit hoher Selektivität und damit fast stöchiometrisch beispielsweise gegen Chloridionen im Gemüsehomonat ausgetauscht, wobei andere Anionen, beispielsweise Sulfationen nicht mit erfaßt werden. Dabei werden Farbe und Geschmack des Lebensmittels, also des Gemüsehomonates, insbesondere der Gemüsesäfte und der Gemüsebreis, vollständig oder fast vollständig erhalten oder sogar verbessert.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß keine fremden Stoffe aus der Kornmatrix an das Lebensmittel abgegeben werden.

Ein weiterer Fortschrittsaspekt besteht darin, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden an sich bekannten Anionenaustauscherharze leicht regenerierbar und über längere Zeiträume hinweg einsetzbar sind.

Es hat sich gezeigt, daß beispielsweise bei Verwendung des Anionenaustauscherharzes Amberlite Typ IRA 904 die Nitratkomponente je nach Ausgangsgehalt in Gemüsesäften bis zu 97% und in Gemüsebreis bis zu 86% abgesenkt werden kann.

Dabei kann man erfindungsgemäß entweder im sogenannten diskontinuierlich arbeitenden Batch-Verfahren oder auch im kontinuierlich arbeitenden Säulen-Durchlaufverfahren arbeiten.

Die vorliegende Erfindung ist insbesondere für die pharmazeutischen bzw. diätetischen Präparate Rote-Bete-Saft und Karottensaft von großer Bedeutung und zwar insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, daß diese Säfte in der Nahrung für Säuglinge und Kleinkinder eine bedeutende Rolle spielen.

Das Wesen vorliegender Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen, die bevorzugte Ausführungsformen darstellen, weiterhin erläutert.

Beispiel 1

Zur Durchführung des diskontinuierlich arbeitenden Batch-Verfahrens werden 36 g Harz in 1 l Gemüsesaft, nämlich Rote-Bete-Saft, Spinatsaft und Rettichsaft, mit einem Gehalt an wasserlöslichem Extrakt — je nach Produkt — von ca. 13 g bis ca. 157 g pro Liter, bei Produkttemperaturen von +5°C bis +15°C oder höher, 30 Minuten bis 60 Minuten, bevorzugtermaßen 45 Minuten unter langsamem Rühren gehalten und anschließend über ein Polyamidsieb, das die Harzpartikel zurückhält, abgepumpt.

Zur Durchführung des kontinuierlich arbeitenden Säulen-Durchlaufverfahrens wird unter Verwendung der gleichen Harzmenge in einer Säule ein Liter der vorgenannten Gemüsesäfte mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 25 ml pro Minute durch das Harz geführt. Die Durchlaufzeit für einen Liter Gemüsesaft, d. h. die Gesamtreaktionszeit beträgt hierbei 40 Minuten.

Bei einem Ausgangsgehalt von ca. 2000 mg Nitrat/Liter Produkt wird der Nitratgehalt auf ca. 600 mg bis ca. 500 mg pro Liter Produkt herabgesetzt.

Beispiel 2

Dieses Beispiel gibt die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen bei zwei Rote-Bete-Säften, die ebenso nach den Verfahren im Beispiel 1 behandelt wurden. Im Gegensatz zu den Säften im Beispiel 1 sind diese Rote-Bete-Säfte vor der Behandlung milchsauer vergoren worden, das zu einer pH-Absenkung auf pH 4,2 im Produkt führte. Wie das Ergebnis zeigt, mindern niedrigere Produkt-pH-Werte den Nitrataustausch etwas, so daß nur ca. 1200 mg Nitrat/Liter entfernt werden. Dazu die Untersuchungsergebnisse in Tabelle A und Tabelle B.

Tabelle A

Vergleichende Bestimmungen in unbehandeltem und behandeltem Rote-Bete-Saft:

a) Originalware

5 b) gemäß vorliegender Erfindung behandelte Ware

	Untersuchungsmethoden	a) Rote-Bete-Saft Original	b) Rote-Bete-Saft behandelt gemäß Erfindung
10	pH-Wert	4,22	4,22
	Nitrat (bestimmt nach enzymatischer Methode von Fa. Boehringer)	1839 mg/l	623 mg/l
15	Chlorid	936 mg/l	2180 mg/l
	Mineralstoffe (Asche bei 550°C)	7,36 g/l	7,56 g/l
	Citronensäure/Citrat	0,55 g/l	0,51 g/l
20	Glucose	3,05 g/l	3,03 g/l
	Fructose	2,8 g/l	2,76 g/l
	Saccharose	68,1 g/l	66,8 g/l
25	Eiweiß	12,8 g/l	12,2 g/l

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle B

Vergleichende Bestimmungen in unbehandeltem und behandeltem Rote-Bete-Saft:

a) Originalware

b) gemäß vorliegender Erfindung behandelte Ware

5

Untersuchungsmethoden	a) Rote-Bete-Saft Original	b) Rote-Bete-Saft behandelt gemäß Erfindung	
pH-Wert	4,19	4,19	10
Glucose	1,06 g/l	1,00 g/l	
Fructose	1,36 g/l	1,32 g/l	
Saccharose	79,4 g/l	77,3 g/l	15
Lactose	n. n.	n. n.	
Galactose	n. n.	n. n.	
Citronensäure/Citrat	1,22 g/l	1,00 g/l	20
L-Milchsäure/L-Laktat	2,47 g/l	2,40 g/l	
D-Milchsäure/D-Laktat	2,15 g/l	2,05 g/l	
Gesamtmilchsäure (DL-Laktat)	4,62 g/l	4,45 g/l	25
Eiweiß	12,6 g/l	11,9 g/l	
Mineralstoffe (Asche bei 550° C)	7,36 g/l	7,67 g/l	
Natrium	350 mg/l	350 mg/l	
Kalium	2800 mg/l	2900 mg/l	30
Calcium	20 mg/l	20 mg/l	
Magnesium	250 mg/l	240 mg/l	
Phosphor	260 mg/l	240 mg/l	35
Nitrat (bestimmt nach enzymatischer Methode von Fa. Boehringer)	1610 mg/l	408 mg/l	
Chlorid	720 mg/l	1990 mg/l	40
Nitrit	n. n.	n. n.	
Kupfer	0,1 mg/l	0,1 mg/l	
Zink	0,3 mg/l	0,6 mg/l	45
Mangan	0,8 mg/l	1,4 mg/l	
Eisen	0,9 mg/l	0,8 mg/l	

Beispiel 3

50

Ein vorblanchiertes Gemüsehomonat, z. B. Spinathomogenat, wird mittels eines Separators oder Dekanters in die Feststoffphase und in die Flüssigphase, d. h. die Saftphase zerlegt. Diese Saftphase mit einem Extraktgehalt von 12,7 g bis 14,9 g pro Liter bei Spinat, wird sodann nach einer der beiden Verfahrensweisen, die im Beispiel 1 beschrieben sind, behandelt und anschließend dem Rückstand zugemischt, so daß danach wieder ein komplettes Gemüsehomonat vorliegt. So behandelte Gemüsehomonate weisen nur einen Vitamin C-Verlust von ca. 5% auf, während das derzeit in der Industrie angewandte Heißwasser-Auslaugverfahren zu Vitamin C-Verlusten von zum Teil über 80% führt.

55

In so behandelten Gemüsehomonaten ist bei einem Ausgangswert von ca. 2000 mg Nitrat/kg Produkt mit einer Nitratabsenkung von ca. 1300 bis 1400 mg/kg Produkt zu rechnen. Auch das ist weniger als in ungesäuerten Gemüsesäften erreichbar und dadurch begründet, daß hier die unbehandelte Feststoffphase etwas Nitrat festhält.

60

Ein gutes Ergebnis bezüglich Nitratabsenkung und Sensorik zeigte sich wiederum bei einem Einsatz von 36 g Harz/Liter Spinatsaft, das entspricht 27,8 g Harz/kg blanchiertem Spinat, bei einer Durchflußzeit von 25 ml/Minute im kontinuierlich arbeitenden Säulen-Durchlaufverfahren.

65

Unter diesen Bedingungen kann der Nitratgehalt im Spinat von 1895 mg/kg vor der Behandlung auf 525 mg/kg nach der Behandlung ohne geschmackliche und farbliche Einbußen reduziert werden. Dies entspricht einer Nitratabsenkung von 1370 mg/kg Spinat ($\approx 72,3\%$).

Der gleiche Effekt kann im "Batch-Verfahren" bei einer Einwirkzeit von 45 Minuten erzielt werden.

Beispiel 4

5 In Ergänzung zu den Beispielen 1 bis 3, die Nitratwerte oberhalb 250 mg, bevorzugt um 500 mg pro kg oder Liter behandeltem Endprodukt ausweisen, sei am Beispiel von Kohlrabisaft aufgezeigt, daß es mittels dieses Verfahrens ebenso möglich ist, in Gemüsesäften den Nitratgehalt auch unter 50 mg pro Liter herabzusetzen und diesbezüglich Trinkwasserqualität zu erreichen.

10 Dazu werden aus geschälten (verzehrbarer Anteil) Kohlrabi (hier: 1400 g) ein Saft (hier: 1000 ml) mit einem Extraktgehalt von 46,5 g/Liter und einem Nitratgehalt von 1505 mg/Liter gewonnen.

Die Behandlung des Saftes erfolgt mittels Säulen-Durchlaufverfahren unter den Bedingungen wie im Beispiel 1 aufgezeigt.

Der auf diese Weise behandelte Kohlrabisaft hat im Durchschnitt aus sieben Ansätzen, noch 45 mg Nitrat pro Liter (Minimalwert: 44 mg/Liter; Maximalwert: 48 mg/Liter). Das entspricht einer Nitratabsenkung von 97%.

15 Nicht nur in Beispiel 4 sondern alle Nitratwerte wurden nach der Schnellmethode mit Hilfe der ionensensitiven Nitratelektrode quantitativ ermittelt und zusätzlich so erhaltene Werte mittels der enzymatischen Nitratbestimmungsmethode nach Fa. Boehringer systematisch überprüft.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ORIGINAL INSPECTED